

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-137689

(P2001-137689A)

(43) 公開日 平成13年5月22日 (2001.5.22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
B 0 1 J 8/06		B 0 1 J 8/06	
19/00	3 0 1	19/00	3 0 1 B
C 0 7 B 61/00		C 0 7 B 61/00	C
	3 0 0		3 0 0
C 0 7 C 45/35		C 0 7 C 45/35	

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-264571(P2000-264571)

(22) 出願日 平成12年8月31日(2000.8.31)

(31) 優先権主張番号 特願平11-246058

(32) 優先日 平成11年8月31日(1999.8.31)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 松本 行弘

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(72) 発明者 森 正勝

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(74) 代理人 100072349

弁理士 八田 幹雄 (外4名)

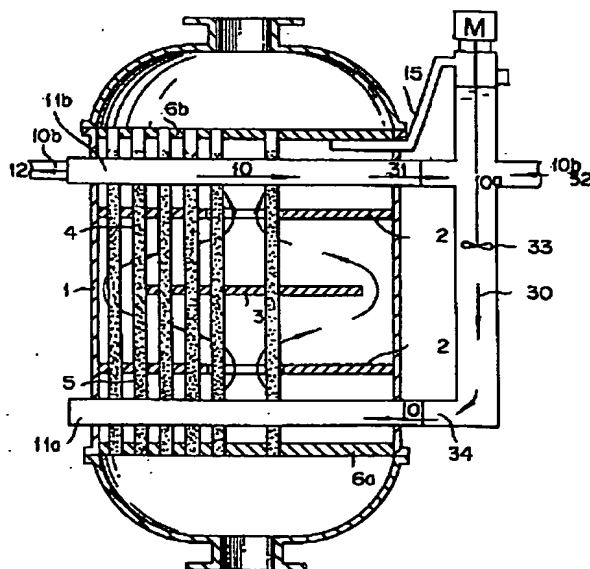
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接触気相酸化反応器

(57) 【要約】

【課題】 反応器内の熱媒の温度分布の低減およびホットスポットの発生を抑制する。

【解決手段】 穴あき円板型邪魔板と円板型邪魔板とを有する多管式反応器において、穴あき円板型邪魔板の穴部分にも反応管を有すると共に、反応器シェル中央に反応管を配置しない空間部を設ける。この様な配置によって、熱媒を移動させるための軸流動力を低減できる。しかも、各反応管は均一に熱除去され、ホットスポットの上昇もない。本発明によれば、プロピレンまたはイソブチレン含有ガスを接触気相酸化して(メタ)アクリル酸および/または(メタ)アクロレインを低エネルギーで製造することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱媒を半径方向に導入または導出する複数の環状導管が外周に配置されかつ原料供給口と生成物排出口とを有する円筒状反応器シェルと、該複数の環状導管を互いに接続する循環装置と、該反応器を複数の管板によって拘持される複数の反応管と、

該反応器シェルに導入された熱媒の方向を変更するための穴あき円板型邪魔板と円板型邪魔板とを該反応管の長手方向に有する多管式反応器において、該反応管が、該反応管外径の 1.2 ～ 1.4 倍の中心間隔で拘持され、反応器シェル中央に反応管を配列しない空間部を有し、かつ穴あき円板型邪魔板が支持しない反応管を有することを特徴とする接触気相酸化反応用反応器。

【請求項 2】 更に、該円板型邪魔板が支持しない反応管を有することを特徴とする請求項 1 に記載の反応器。

【請求項 3】 該空間部の断面積が、該反応器シェル断面積の 0.5 ～ 5%、該円板型邪魔板の断面積が該反応器断面積の 50 ～ 95%、かつ該穴あき円板型邪魔板の穴断面積が該反応器断面積の 2 ～ 25%であることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の反応器。

【請求項 4】 更に、反応器シェルから排出される該環状導管または循環装置の熱媒循環口に冷却後の熱媒導入口を有することを特徴とする、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の反応器。

【請求項 5】 更に、反応器シェル内に熱媒とともに導入されて溜まるガスを反応器シェル外に排出するためのガス排出導管を配設することを特徴とする、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の反応器。

【請求項 6】 更に、該環状導管は、熱媒が貫通する複数の開口列を有し、開口幅は該中心間隔の 5 ～ 50%、さらに開口長／開口幅の値は 0.2 ～ 2.0 の範囲であることを特徴とする、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の反応器。

【請求項 7】 該開口列の少なくとも 1 列は、2 以上の開口を有することを特徴とする、請求項 6 に記載の反応器。

【請求項 8】 該反応器シェル内を反応管の長さ方向に対して 2 個以上の閉空間に仕切る一枚以上の遮蔽板を有することを特徴とする請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の反応器。

【請求項 9】 (メタ) アクリル酸または (メタ) アクロレイン製造用である、請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の反応器。

【請求項 10】 請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の反応器を用いた、(メタ) アクリル酸および/または (メタ) アクロレインの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、穴あき円板型邪魔板が支持しない反応管を有する多管式反応器、および該反応器を用いる (メタ) アクリル酸または (メタ) アクロレインの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】 多管式反応器を使用する接触気相酸化反応は、該反応によって生じた熱を効率よく除去するために一般に使用される手段である。反応器シェル内に複数の反応管を内蔵する多管式反応器を用い、該反応管内には触媒を充填させて反応原料ガスを供給して接触気相酸化反応を行う一方、反応管シェル内に反応熱を吸収する熱媒を循環させて、生じた反応熱を除去させる。

【0003】 しかしながら、このような多管式反応器を使用する接触気相酸化反応においては、原料入口側にホットスポットを生じやすく、過度の発熱反応による触媒の劣化や目的生成物の選択率の低下が問題となる。

【0004】 この様な問題を解決するため、例えば、特公昭 52-15272 号公報には、熱交換媒体の循環装置を備える多管式反応装置であって、反応器シェル内に邪魔板を配置した反応装置が開示されている。該邪魔板の存在により、一区域の中の横の流れの速さがほとんど一定に保たれ、これにより 1 つの区域の中の熱移行も一定にされる旨が開示されている。具体的には、該公報に示される反応器は、環状に配置された直立した反応管が反応器シェル内に内蔵され、反応管の上下端が管板に密封して取り付けられたものであって、反応管には横方向に間隔をおいて複数の水平な穴あき円板型邪魔板と円板型邪魔板とが交互に中央および外方の縁に通過断面を作っている。なお、反応器シェルの中央には円板型邪魔板を取り付けるためのタイロッドおよびスペーサーが設けられている。

【0005】 ここに、従来の穴あき円板型邪魔板と円板型邪魔板とを内蔵する多管式反応管の概略を図 1 に示すが、通常、反応器シェル 1 の中央には、円板型邪魔板 3 を連結するためのタイロッドおよびスペーサー 7 が配置されている。これに他のタイロッドおよびスペーサーを介して穴あき円板型邪魔板 2 が接続され、各邪魔板に設けられた貫通口に反応管 4 が接続され、この邪魔板に接続した反応管が反応器シェル 1 内に内蔵されている。また、図に示さない軸流ポンプなどにより熱媒 10 が環状導管 11a を介して反応器シェル 1 内に導入される。導入された熱媒 10 は、穴あき円板型邪魔板 2 と円板型邪魔板 3 とによって方向を変更しつつ、反応器シェル 1 内を移動する。すなわち、熱媒 10 の移動は反応管を除熱するためのものであり、熱媒 10 の流路を確保するために邪魔板が必要とされ、これにより反応管が均一に除熱される。この場合、全ての反応管 4 は穴あき円板型邪魔板 2 によって必ずフルサポートされている。フルサポートしない場合、即ち、例えば穴あき円板型邪魔板 2 の穴

部に配置され、該邪魔板によって支持されない反応管 4 は、穴あき円板型邪魔板 2 の中央穴部から熱媒 10 の昇降流が発生するため、このような反応管 4 では均一的な熱除去が不十分となるからである。しかしながら、熱媒の横移動が多いことは、熱媒の圧力損失の増大を招き、過大な動力エネルギーが必要となる。

【0006】一方、反応器シェルに導入される熱媒は、反応管の除熱後に反応器シェル外に排出され、熱交換器などで冷却されて反応器シェルに循環使用される。例えば、特開平 8-92147 号公報には、多管式反応器を用いて特定の選択率と変換率を維持しつつプロペンをア
クロレインへと接触気相酸化する方法において、熱交換剤を並流で導通すると共に反応容器内に邪魔板を配置し、反応器中の熱媒の温度上昇が 2~10℃となるよう熱交換剤の流速を調整する接触気相酸化方法が開示されている。該公報に記載の方法によれば、ホットスポット温度を減少しつつ多管式反応器中で温められた温度で触媒活性の複合金属酸化物を用いてプロペンを接触気相酸化してアクロレインが得られる旨が開示されている。

【0007】しかしながら、熱収率は反応によって発生する熱量と冷却による消費熱量の収支によって算出される。しかも、ホットスポット温度は、多数の反応管のなかで最も高い熱量となる箇所が律速となる。したがって、反応熱を除去するために反応器シェル側に熱媒を導入しても、反応熱の除去が反応管の全体にわたって均一に行われなければ反応管の過度の温度上昇が起り、副反応が増加し収率の低下、触媒の劣化加速、さらに暴走反応の危険性を否定できない。この点、特開平 8-92147 号公報に記載される実施例でも明らかなように、発生熱量が同一の条件では、熱媒を反応器シェル内で向流で流しても並流で流しても、該熱媒の温度上昇を 1℃に制限するために必要なポンプ動力は、全く同じ結果となる。したがって、各反応管のホットスポット温度を均一に減少させるための効率的な手段が求められる。

【0008】更に、反応器シェルへの熱媒の導入に伴いガスが反応器シェル内に導入される場合がある。熱媒は、反応管の除熱に伴う加熱と、その後の冷却など多大の温度変化を蒙るため、膨張と収縮にともないガスを内在させやすく、これが反応器シェルに溜まるのである。一般に、反応器使用開始時に熱媒を反応器シェルに導入する場合には、ガス抜き口を開口させて熱媒の導入を容易にするが、反応器使用時にはこれを閉じて使用するためガスが反応器上部に溜まる。このため、ガス溜まりには熱媒が存在せず、反応管の除熱が十分に行えない。また、ガスによって反応管が腐食する場合もある。

【0009】このように、従来の多管式反応器は、反応管の熱除去を行うために邪魔板の配置、特定流速の熱媒の循環使用などを行っているが、反応管の除熱は十分なものとはいえない。また、このような多管式反応器を使用して工業的に目的物を生産する場合には、目的たる生

成物の収率と消費電力とを調和させることも重大な課題である。特に、多管式反応器による熱除去を効率よく行うために循環させる熱媒量を増大させれば、最終的に熱媒を循環させる動力エネルギーの増大につながり不利である。また、反応管を細管化して伝熱面積を大きくすれば、反応管本数の増大を招き反応装置を高価なものとする。

【0010】従って、目的生成物の選択率を維持しつつ、熱の均一な除去を行いホットスポット温度を減少させ、かつ動力エネルギーの低減が達成できる反応器の開発が求められる。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者は、反応器内の熱媒の移動を詳細に検討した結果、穴あき円板型邪魔板の内側にも反応管を配設した場合に、反応器を小型化することができ、かつ目的生成物の収率も従来と相違ないことを見出し、本発明を完成させた。

【0012】即ち、上記課題は、以下の(1)~(10)によって達成される。

【0013】(1) 熱媒を半径方向に導入または導出する複数の環状導管が外周に配置されかつ原料供給口と生成物排出口とを有する円筒状反応器シェルと、該複数の環状導管を互いに接続する循環装置と、該反応器を複数の管板によって拘持される複数の反応管と、該反応器シェルに導入された熱媒の方向を変更するための穴あき円板型邪魔板と円板型邪魔板とを該反応管の長手方向に有する多管式反応器において、該反応管が、該反応管外径の 1.2~1.4 倍の中心間隔で拘持され、反応器シェル中央に反応管を配列しない空間部を有し、かつ穴あき円板型邪魔板が支持しない反応管を有することを特徴とする接触気相酸化反応用反応器。

【0014】(2) 更に、該円板型邪魔板が支持しない反応管を有することを特徴とする上記(1)に記載の反応器。

【0015】(3) 該空間部の断面積が、該反応器シェル断面積の 0.5~5%、該円板型邪魔板の断面積が該反応器断面積の 50~95%、かつ該穴あき円板型邪魔板の穴断面積が該反応器断面積の 2~25%であることを特徴とする、上記(1)または(2)に記載の反応器。

【0016】(4) 更に、反応器シェルから排出される該環状導管または循環装置の熱媒循環口に冷却後の熱媒導入口を有することを特徴とする、上記(1)~(3)記載の反応器。

【0017】(5) 更に、反応器シェル内に熱媒とともに導入されて溜まるガスを反応器シェル外に排出するためのガス排出導管を配設することを特徴とする、上記(1)~(4)のいずれかに記載の反応器。

【0018】(6) 更に、該環状導管は、熱媒が貫通する複数の開口列を有し、開口幅は該中心間隔の 5~5

0%、さらに開口長／開口幅の値は0.2～2.0の範囲であることを特徴とする、上記(1)～(5)のいずれかに記載の反応器。

【0019】(7) 該開口列の少なくとも1列は、2以上の開口を有することを特徴とする、上記(6)に記載の反応器。

【0020】(8) 該反応器シェル内を反応管の長さ方向に対して2個以上の閉空間に仕切る一枚以上の遮蔽板を有することを特徴とする請求項1～7のいずれか1項に記載の反応器。

【0021】(9) (メタ)アクリル酸または(メタ)アクロレイン製造用である、上記(1)～(8)のいずれかに記載の反応器。

【0022】(10) 上記(1)～(9)のいずれかに記載の反応器を用いた、(メタ)アクリル酸および/または(メタ)アクロレインの製造方法。

【0023】

【発明の実施の形態】本発明は、熱媒を半径方向に導入または導出する複数の環状導管が外周に配置されかつ原料供給口と生成物排出口とを有する円筒状反応器シェルと、該複数の環状導管を互いに接続する循環装置と、該反応器を複数の管板によって拘持される複数の反応管と、該反応器シェルに導入された熱媒の方向を変更するための穴あき円板型邪魔板と円板型邪魔板とを該反応管の長手方向に有する多管式反応器において、該反応管が、該反応管外径の1.2～1.4倍の中心間隔で拘持され、反応器シェル中央に反応管を配列しない空間部を有し、かつ穴あき円板型邪魔板が支持しない反応管を有することを特徴とする接触気相酸化反応用反応器である。

【0024】従来は、邪魔板は熱媒の流路を確保するものであり、全ての反応管を邪魔板によってフルサポートしないと、例えば穴あき型邪魔板の穴部に存在して該邪魔板によって支持されない反応管は、邪魔板の面方向に流れる熱媒流と接することが無く、かつ穴部の外周から生ずる昇降流のみでは十分な熱交換がなされず熱効率が低下するため、全ての反応管は穴あき円板型邪魔板の該円板部にフルサポートされていた。しかしながら、穴あき円板型邪魔板の内側にも反応管を配設したところ、予期できぬことであったが反応管を反応管外径の特定範囲の中心間隔で拘持したところ目的生成物の収率、目的生成物の選択率を維持でき、しかも熱媒を流動させる動力エネルギーを低減させ、このような効果によって収納反応管に対する反応器の断面積を小型化することができたのである。以下、本発明の態様を図2を用いながら説明する。

【0025】本発明は、熱媒を半径方向に導入または導出する複数の環状導管11a、11bが外周に配置されかつ原料供給口50と生成物排出口51とを有する円筒状反応器シェル1と、該反応器シェル1の原料供給口5

0と生成物排出口51とを仕切る2枚の管板6a、6bによって拘持される複数の反応管4と、該反応器シェル1に導入された熱媒の方向を変更するための穴あき円板型邪魔板2と円板型邪魔板3とを該反応管の長手方向に有する多管式反応器である。

【0026】該穴あき円板型邪魔板2と円板型邪魔板3とは、反応管4の長手方向に交互に配置されるが、穴あき円板型邪魔板2と円板型邪魔板3との間隔は特に限定されない。従って、反応管のホットスポットが反応させる接触気相酸化反応によって異なる場合に、ホットスポットの位置やホットスポットの温度変化等に応じて適宜選択することができる。

【0027】一方、該反応管4は、該反応管外径の1.2～1.4倍の中心間隔で配置されることが必要であり、より好ましくは1.25～1.35倍、特に好ましくは1.25～1.30倍である。反応管外径の1.2倍を下回ると反応管の間隔が狭くなり、反応器の小型化には有用であるが中心付近の反応管における熱除去効率が低下するため、ホットスポット温度を減少することが困難となるからである。その一方、1.4倍を越えると反応器が大型化するとともに、シェル内の線速が低下し、および熱媒の偏流をきたし、熱除去効率が低下するからである。ただし、内蔵する反応管自体の内径および外径さらに反応管長について、特に制限はない。したがって、公知の接触酸化反応に使用される反応管のサイズを選択することができる。本発明では、反応管は、熱除去効率の点から内径15～50mmであることが好ましく、より好ましくは20～40mm、特に好ましくは20～30mmである。

【0028】また、本発明では、反応器シェルの中央部に空間部を有すると共に、穴あき円板型邪魔板2に支持されない反応管4aを有する点に特徴がある。従来は、反応器シェル中央にタイロッドおよびスペーサーを有する場合がありますが、かつ上記のごとく穴あき円板型邪魔板2によって全ての反応管4が支持されるものであったが、穴あき円板型邪魔板2の内側にも、図2に示す反応管4aを少なくとも1列以上配置することで、同一の反応器シェル径の反応管収納数を増大させることができ、同時に熱媒の動力エネルギーを低減でき、しかも従来と相違ない熱除去効率を確保することができたのである。この理由の詳細は不明であるが、中央部の空間部と穴あき円板型邪魔板2に支持されない反応管の配設とによって熱媒の圧力損失を減少させ、これが動力エネルギーの低減につながり、かつ線速が向上したために熱交換率が向上し、従来と相違ないホットスポット温度の減少、選択率の確保が可能となったと考えられる。

【0029】この空間部断面積は、反応器シェル断面積に対して0.5～5%であることが好ましく、より好ましくは1～4%、特に好ましくは1～2%である。0.5%を下回ると中心部まわりの熱媒の流動が悪く、反応

管の除熱が不十分となり、ホットスポット温度を減少できない。その一方、5%を越えると反応器シェル径が大きくなるとともに、線速の減少により熱効率が低下するからである。なお、反応器シェル1の中央部等のタイロッドに代えて、穴あき円板型邪魔板2や円板型邪魔板3を固定するためのタイロッドおよびスペーサーを、穴あき円板型邪魔板2を貫通するように他に複数設けることもできる。

【0030】また、該円板型邪魔板3の断面積は、該反応器シェル1内の断面積の50~95%であることが好ましく、より好ましくは60~90%、特に好ましくは70~85%である。50%を下回ると、反応器シェル壁面付近の熱媒流動が悪く熱効率が低下し、95%をこえると動力エネルギーが増大すると共に円板型邪魔板付近の熱媒の流動が悪くなり熱効率が低下するからである。

【0031】また、該穴あき円板型邪魔板2の穴断面積は、該反応器シェル内の断面積の2~25%であることが好ましく、より好ましくは4~20%であり、特に好ましくは6~18%である。2%を下回ると、熱媒の圧力損失を増大させ、25%を上回ると均一な熱除去が困難となるからである。

【0032】本発明は、該穴あき円板型邪魔板2が支持しない反応管4aを有するものであるが、図2に示すように同時に該円板型邪魔板が支持しない反応管4bを有していてもよい。このような反応管4bを配設することで反応器シェル1内に配設される反応管数を増大させることができる。しかも、特定割合の該中央部の空間部、該穴あき円板型邪魔板の穴面積、該円板型邪魔板面積の選択と相俟って、ホットスポット温度の低減、目的生成物の収率の確保が可能となったのである。

【0033】なお、これらの邪魔板は、ホットスポットの位置と重ならないように配設することが好ましく、より好ましくは100mm以上、特に好ましくは200mm以上離して配設する。反応管のホットスポット位置と邪魔板支持部とが重なると熱媒による熱除去の効率が低下し、ホットスポット温度の減少が困難となるからである。このようなホットスポット位置は、予め触媒を充填した反応管に原料ガスなどを供給して反応管各所の温度を測定することで、ホットスポット位置を知ることができる。なお、反応の進行に伴いホットスポット位置が変更する場合には、その変更域を考慮して邪魔板を配設すればよい。

【0034】本発明の反応器においては、熱媒10の全部または一部は、環状導管11aまたは11bに設けられた熱媒排出口から反応器シェル1外に排出され、環状導管11aと11bとの間に設けられた循環装置を介して、他の環状導管11bまたは11aから反応器シェル1内に循環される。このような循環装置を有する場合、穴空き円板型邪魔板2と円板型邪魔板3とによって流路

を確保された熱媒10が反応器下部から上部に向けてアップフローで導入される場合の該反応装置の熱媒10の流れについて図3を用いて説明する。

【0035】まず、環状導管11aから導入され、環状導管11bから排出された熱媒10の内、反応器シェル1および循環装置30外に取り出されずに直ちに循環装置30の熱媒排出口34に向かう熱媒（これを熱媒10aとする）は、環状導管11bに設けられた熱媒循環口31から循環装置30に導入され、熱媒排出口34を経て環状導管11aに導入され、反応器シェル1内に循環される。

【0036】一方、熱媒10の一部は、環状導管11bに設けられた熱媒取り出し口12から反応器シェル1外に取り出され、図示しない熱交換器で冷却され、循環装置30の熱媒循環口31と対峙して設けられた熱媒導入口32から導入される。熱媒10の反応器シェル外への排出は、環状導管11bを介するにと止まらず、例えば、図4に示すごとく、環状導管11bから熱媒循環口31をへて循環装置30に入った後に、循環装置30の上部に設けられた熱媒取り出し口12から反応器シェル1外に取り出され、図示しない熱交換器で冷却された後、環状導管11bに設けられた熱媒導入口32から導入させてもよい。この様に、反応器シェル外に取り出し、冷却後に環状導管11bまたは循環装置30の熱媒循環口31近傍に冷却後の熱媒10bを循環させると、循環装置30内の熱媒10aと熱媒10bとの供給部とが隣接するため両者の混合が容易となる。また、図4に示す熱媒取り出し口12から取り出した熱媒を、例えば環状導管11bを介して反応器シェル内に循環させることもできる。この場合には、環状導管11b内で混合させるための滞留時間を十分にとる必要があり、環状導管11bの部分でも、熱媒循環口31と対峙した位置に熱媒導入口32'を設けることが好ましい。環状導管11bに冷却後の熱媒10bを導入する場合の熱媒導入口32を32'として図4に示す。なお、この場合には図4に示す熱媒導入口32は存在しない。この様に、本発明の反応器は、冷却後の熱媒10bを反応器シェル1または循環装置30に導入するための熱媒導入口32を、環状導管11bまたは循環装置30の熱媒循環口31近傍に有することが好ましい。循環装置30の熱媒排出口34近傍に冷却後の熱媒10bを循環させると、熱媒の10aと10bとの混合が不十分となり、反応器シェル1内に循環される熱媒10の温度分布が不均一で、反応管4の局所的な異常高温が発生し易かった。本発明によれば、上記のごとく循環装置30の内、熱媒循環口31に冷却後の熱媒（熱媒10b）を供給すること、または環状導管11bの一部に熱媒導入口32を設けることで、熱媒10aと熱媒10bとが極めて効率的に混合される。しかも、循環装置30内を移動する間に行われる吸熱量は極わずかであって、十分に熱媒として反応熱の

除去を行うことが出来る。加えて、温度分布が均一な熱媒 10 を使用することで、ホットスポットの異常高温を均一に防止することができ、循環熱媒量も減少することができる。

【0037】なお、本発明における冷却後の熱媒 10 b を導入する熱媒導入口 32 を循環装置 30 内に設ける場合には、図 3 に示すように熱媒循環口 31 と対峙させた位置が例示できるが、後述する図 4 の態様に示すように、循環装置 30 の上部に熱媒取り出し口 12 を有する場合には、熱媒循環口 31 と対峙させた位置から熱媒 10 b を導入すると、冷却した熱媒 10 b の一部が熱媒取り出し口 12 から反応器外に出ていくため熱効率の点で不利である。この様な場合には、循環装置 30 内の熱媒循環口 31 と最も近い位置であって、かつ循環装置から熱媒を反応器シェルに排出するための熱媒の出口である熱媒排出口 34 と最も遠い位置が例示できる。また、循環装置内に複数の熱媒循環口 31 を有する場合には、その何れの近傍に熱媒 10 b を導入させてもよい。何れにおいても、熱媒 10 b と熱媒 10 a との混合が効率よく行われるからである。

【0038】また、本発明においては、循環装置の熱媒循環口と接続する反応器出口側環状導管の一部に熱媒導入口 32 を設けることもできる。この様にすれば、循環装置 30 に導入される際に既に熱媒 10 a と 10 b とが混合され、循環装置 30 内での熱分布の均一な熱媒 10 の調製が容易だからである。かかる場合、熱媒導入口 32 の位置は、環状導管内での混合後の滞留時間を十分にとれるように、循環装置 30 と対峙させた位置であることが好ましい。

【0039】なお、図 4 に示すように熱媒をアップフローで循環させる場合には、ポンプ 33 を使用して循環装置 30 の上部に設けた熱媒取り出し口 12 から取り出すことができる。この場合、その下部に設けた熱媒導入口 32 から導入される熱媒 10 b と混合しないように、仕切板 37 を設けることが好ましい。

【0040】本発明の反応器は、循環装置 30 内には熱媒 10 a と熱媒 10 b とを効率よく混合するためポンプ 33 の代わりに又は攪拌翼を有していてもよく、また配設してもよい。これにより更に効率よく均一な熱分布の熱媒が得られるからである。このようにして均一な熱分布となった熱媒 10 (熱媒 10 a + 熱媒 10 b) は、循環装置 30 の熱媒排出口 34 を経て、再度環状導管 11 a から反応器シェル 1 に導入される。尚、図中で熱媒 10 (10 a + 10 b)、熱媒 10 a、熱媒 10 b の流れを、その流路を示す矢印の上に各記号を付記して示した。

【0041】本発明では、反応器シェル 1 外に取り出された熱媒 10 b は、該熱交換の前後のいずれかにおいて気液分離することが好ましい。気泡が含まれる熱媒 10 b を使用すると、反応器シェル内で上部管板部にガス溜

まりを生じ易く、かつ熱媒 10 a と熱媒 10 b との均一な混和は、脱気後の熱媒を使用することで容易に熱分布を均一にすることができるからである。この様な気液分離方法としては、速度の減少や液高さの確保によりガスの巻き込みを防止する方法が代表的であり、その他の方法でもよい。

【0042】本発明の反応器は、環状導管 11 a、11 b を有する。全周に亘り間欠的に連通した開口部のある環状導管 11 a、11 b を介して反応器の全周方向から均等に熱媒が供給または排出されることで、均一に熱媒を供給しホットスポット温度の効率的な減少を行うことができるからである。この際、該環状導管には、熱媒が貫通する開口列を複数有することが好ましい。これを図 5 を用いて説明すると、例えば環状導管 11 a には複数の開口列 A1、A2 等があり、各開口列において最も近傍の開口列の開口と開口との中心距離である中心間隔 A は、各列毎に同一でも異なってもよく、50~500 mm、より好ましくは 100~400 mm、特に好ましくは 200~300 mm である。該中心間隔 A が 50 mm を下回ると、製作が困難となり、その一方 500 mm を越えると反応管外に均一に熱媒を送り込むことが困難となるからである。また、各開口列における開口数は、少なくとも 1 以上であり、図 5 では列 A1 は、開口数 1 個を示し、列 A2 は 2 個、列 An は 4 個の場合を示す。この様に各開口列に存在する開口数が異なるために、図 5 に示すように、隣接する開口と開口との間隔は上記中心間隔 A と一致しなくてもよい。また、開口幅 B は、上記中心間隔 A の平均値である平均中心間隔の 5~50%、より好ましくは 10~40%、特に好ましくは 20~30% とする。開口幅が 5% を下回ると環状導管高さが高く大きくなり、その一方、50% を越えると開口部高さが低く管の広域に亘り熱媒を送り込むことが困難となるからである。さらに、開口長 C/開口幅 B の値は 0.2~2.0 の範囲が好ましい。なお、中心間隔 A は、環状導管の全てにおいて同一である必要はなく、同様に、開口幅 B も環状導管の全てにおいて同一である必要はない。複数の開口を設けることでより均一な熱媒 10 の排出入が可能となるからである。このため、本発明における開口幅 B の算出に際しては、上記平均中心間隔を用いて算出するものとする。開口部の形状は、特に制限されず、例えば円、長円、楕円、矩形などを例示できる。

【0043】なお、上記図 3 や図 4 に示す態様は、原料供給をアップフローで行うかダウンフローで行うかを問わず、熱媒 10 をアップフローで行う態様を示したが、本発明の反応器は接触気相酸化反応を行うに当たり、反応管 4 に導入される原料ガスは、アップフローでもダウンフローでも、特に制限なく使用できる。また、熱媒 10 も原料供給に対して並流でも向流でも特に制限なく導入することができる。

【0044】また、本発明の反応器は、反応器シェル1の上部に溜まるガスを排出するためのガス排出口を反応器シェル内の管板に密着させて配管することが好ましい。一般に、熱媒10の導入に際して反応器シェル1にガスが持ち込まれ、反応器シェル1の上部に熱媒が存在しない空間が生じやすいが、このようなガス溜まりには熱媒が存在しないために局部的に十分な除熱ができず、異常昇温が発生しやすい。したがって、該ガス排出口を設けることによってこのガスを除去し、熱媒で液滴させて反応管の局所的な異常昇温を防止し、反応条件を安定化することができる。

【0045】次いで、本発明の反応器であって、熱媒の導入をダウンフローで行う場合について図6を用いて説明する。図6においても、穴あき円板型邪魔板2が支持しない反応管4aが反応器シェルの中央部に配設されている。また、循環装置30に冷却後の熱媒10bが熱媒導入口32から導入される。この場合、環状導管11aに設けた熱媒取り出し口12から排出された熱媒は、例えば、反応器シェル1の上方管板6bの上方に配設された熱媒排出ポット13まで押し上げられた後にノズル14から系外に排出される。この場合、熱媒排出ポット13により系外に排出された熱媒10bと同量の冷熱媒を、熱媒導入口32より供給する。これにより、反応器シェル1での熱媒10の滴液状態を確保することができる。なお、上記反応器シェル外に取り出され、冷却した後に循環使用される熱媒10bと、熱媒循環口31から循環装置30に導入された熱媒10a（反応器シェル外に取り出されず直ちに循環使用される熱媒）とは、軸流ポンプまたは渦巻きポンプ等のポンプ33により混合されて上方に汲み上げられ、熱媒排出口34から反応器シェル1に環状導管11bをへて導入することができる。上記熱媒の導入量は、前記循環熱媒量の範囲で調整すればよい。

【0046】尚、本発明の反応器は、何れの態様においても、熱媒の反応シェル1側への供給およびシェル側からの排出は、反応器の上方及び下方の外周部に各々配置された環状導管11a、11bを介して行うことができる。この場合、熱媒10の排出入は、環状導管11a、11bの複数箇所で行ってもよく、このために2以上の循環装置を配設してもよい。単にポンプを増加しても温度分布の均一な熱媒を調整することは困難であるが、本発明によれば循環装置内で均一な温度分布を有する熱媒が供給されるために、複数の循環装置の配設によって、更に効率的な熱除去が達成できるからである。

【0047】更に、本発明の反応器には、熱媒10bの熱媒取り出し口の前後に背圧付き手段を配設して反応管を流下する熱媒10に十分な背圧を付与して、滴液状態を確保することができる。熱媒10bを反応器シェル1外部へ抜き取るに際し、反応器シェル1内部での熱媒10による滴液状態が確保できることが好ましいが、背圧

付き手段を配設することで、反応管を流下する熱媒に十分な背圧を付与して、滴液状態を確保することができるからである。このような背圧付手段としては、抵抗オリフィス、弁、熱交換器等が例示できる。したがって、本発明の反応器にさらにこのような背圧付手段を配置することができる。

【0048】また、図6の態様においても、反応器シェル1の上部に熱媒の供給時に同伴して導入されたガスが反応器シェル側内部に溜まる場合には、反応器シェル1の上部から反応器外周に施した配管15及び中央部まで差し込んだ配管16を介して熱媒排出ポット13や熱媒循環装置30の上方空間部に抜き出してもよい。このようなガス抜き出し用の導管により、反応器内での除熱を不均一にして異常反応を引き起こす要因となる反応器シェル1内のガス溜まり生成を防止することができるからである。例えば、図6に示すように、反応器シェル1の上部に配設したガス排出用導管16を反応器上管板面の上部に位置する熱媒排出ポット13の気相部に連通しガス排出口17より排出するか、反応器シェル1内のガス排出用導管15を、ガス排出用のノズル36を有した循環装置30の上方空間部に排出することができる。

【0049】図7は、ガス排出用導管の配設例を示したものであり、反応器の外周に溜まるガスに関して、例えば、ガス排出用導管15の様に上方管板6bに流路を形成して反応器シェル1外に導通させてもよく、反応器シェル1の中央部に溜まるガスに関しては、上方管板6bの直下にガス排出用導管16を配設すればよい。

【0050】以下に、本発明の反応器によるプロピレンまたはイソブチレン含有ガスの接触気相酸化反応によって（メタ）アクリル酸または（メタ）アクロレインを生成する方法について図2を用いて説明する。

【0051】本発明の接触気相酸化反応は、反応管4内に充填した触媒5に原料ガスを供給して行うが、反応原料と空気等を混合した原料ガスは、原料ガス供給口50より反応器シェル1内の触媒5の充填された反応管4内に供給され、反応管内で酸化されて反応生成物となった後、生成ガス排出口51より排出される。

【0052】本発明でプロピレン含有ガスを二段接触気相酸化反応してアクリル酸を製造するには、例えば前段触媒として、プロピレンを含有する原料ガスを気相酸化反応してアクロレインを製造するに一般的に使用される酸化触媒を使用することができる。同様に、後段触媒についても特に制限はなく、二段階接触気相酸化法により前段によって得られる主としてアクロレインを含む反応ガスを気相酸化してアクリル酸を製造するに一般的に用いられている酸化触媒を用いることができる。

【0053】前段触媒としては、一般式 $Mo_a - Bi_b - Fe_c - Al - Be - Cr - Dg - Ox$ （ Mo 、 Bi 、 Fe はそれぞれモリブデン、ビスマスおよび鉄を表し、 A はニッケルおよびコバルトから選ばれる少なくとも一種の元素

を表し、Bはアルカリ金属およびタリウムから選ばれる少なくとも1種の元素を表し、Cはリン、ニオブ、マンガ、セリウム、テルル、タングステン、アンチモンおよび鉛からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を表し、Dはケイ素、アルミニウム、ジルコニウムおよびチタニウムからなる群より選ばれた少なくとも1種の元素、Oは酸素を表し、a、b、c、d、e、f、gおよびxは、それぞれMo、Bi、Fe、A、B、C、DおよびOの原子比を表し、 $a=12$ としたとき、 $b=0.1\sim10$ 、 $c=0.1\sim10$ 、 $d=2\sim20$ 、 $e=0.001\sim5$ 、 $f=0\sim5$ 、 $g=0\sim30$ であり、xは各元素の酸化状態により定まる値である)で示されるものが例示できる。

【0054】また、後段触媒としては、一般式 $Mo_a-V_b-W_c-Cu_d-A_e-B_f-C_g-O_x$ (Moはモリブデン、Vはバナジウム、Wはタングステン、Cuは銅、Aはアンチモン、ビスマス、スズ、ニオブ、コバルト、鉄、ニッケルおよびクロムから選ばれる少なくとも一種の元素を表し、Bはアルカリ金属、アルカリ土類金属およびタリウムから選ばれる少なくとも1種の元素を表し、Cはケイ素、アルミニウム、ジルコニウムおよびセリウムから選ばれた少なくとも1種の元素を表し、Oは酸素を表し、a、b、c、d、e、f、gおよびxは、それぞれMo、V、W、Cu、A、B、CおよびOの原子比を表し、 $a=12$ としたとき、 $b=2\sim14$ 、 $c=0\sim12$ 、 $d=0.1\sim5$ 、 $e=0\sim5$ 、 $f=0\sim5$ 、 $g=0\sim20$ であり、xは各元素の酸化状態により定まる値である)で示されるものが例示できる。

【0055】本発明でイソブチレン、t-ブタノール、メチル-t-ブチルエーテルを二段接触気相酸化反応でメタクリル酸を得る場合に使用する触媒としては、例えば前段触媒としてイソブチレン等を含有する原料ガスを気相酸化反応してメタクロレインを製造するに一般的に使用される酸化触媒を使用することができる。同様に、後段触媒についても特に制限はなく、二段階接触気相酸化法により前段によって得られる主としてメタクロレインを含む反応ガスを気相酸化してメタクリル酸を製造するに一般的に用いられている酸化触媒を用いることができる。

【0056】具体的には、前段触媒として、一般式 $Mo_a-W_b-Bi_c-Fe_d-A_e-B_f-C_g-D_h-O_x$ で表されるものが好ましい (Mo、W、Biはそれぞれモリブデン、タングステンおよびビスマスを表し、Feは鉄を表し、Aはニッケルおよび/またはコバルトを表し、Bはアルカリ金属、アルカリ土類金属およびタリウムから選ばれる少なくとも1種の元素を表し、Cはリン、テルル、アンチモン、スズ、セリウム、鉛、ニオブ、マンガおよび亜鉛からなる群より選ばれた少なくとも1種の元素を表し、Dはシリコン、アルミニウム、チタニウムおよびジルコニウムからなる群より選ばれた少なくと

も1種の元素を表し、Oは酸素を表す。また、a、b、c、d、e、f、g、hおよびxは、それぞれMo、W、Bi、Fe、A、B、C、DおよびOの原子数を表し、 $a=12$ としたとき、 $b=0\sim10$ 、 $c=0.1\sim10$ 、 $d=0.1\sim20$ 、 $e=2\sim20$ 、 $f=0.001\sim10$ 、 $g=0\sim4$ 、 $h=0\sim30$ 、およびxは各々の元素の酸化状態によって定まる数値をとる。)

また、後段触媒は、モリブデンおよびリンを主成分として含有する1種または2種以上の酸化物触媒であれば、特に限定はされないが、たとえば、リンモリブデン酸系ヘテロポリ酸あるいはその金属塩が好ましく、一般式 $Mo_a-P_b-A_c-B_d-C_e-D_f-O_x$ で表されるものが好ましい。(式中、Moはモリブデンを表し、Pはリンを表し、Aはヒ素、アンチモン、ゲルマニウム、ビスマス、ジルコニウムおよびセレンからなる群の中から選ばれた少なくとも1種の元素を表し、Bは銅、鉄、クロム、ニッケル、マンガ、コバルト、スズ、銀、亜鉛、パラジウム、ロジウムおよびテルルからなる群の中から選ばれた少なくとも1種の元素を表し、Cはバナジウム、タングステンおよびニオブからなる群の中から選ばれた少なくとも1種の元素を表し、Dはアルカリ金属、アルカリ土類金属およびタリウムからなる群の中から選ばれた少なくとも1種の元素を表し、Oは酸素を表す。また、a、b、c、d、e、fおよびxはそれぞれMo、P、A、B、C、DおよびOの原子比を表し、 $a=12$ と固定した時、 $b=0.5\sim4$ 、 $c=0\sim5$ 、 $d=0\sim3$ 、 $e=0\sim4$ 、 $f=0.01\sim4$ およびxは各々の元素の酸化状態により定まる数値である。)

触媒の形状についても特に限定されず、球状、円柱状、円筒状などとしてすることができ、成形方法も担持成形、押し出し成形、打錠成形などを用いることができ、更に耐火用担体にこれらの触媒物質を担持させた形態のものも有用である。

【0057】プロピレンやイソブチレンの分子状酸素による気相接触酸化反応の条件は、従来公知の方法で行うことができる。例えばプロピレンを例にとれば、原料ガス中のプロピレン濃度は3~15体積%、プロピレンに対する分子状酸素の比は1~3であり、残りは窒素、水蒸気、酸化炭素、プロパンなどである。

【0058】分子状酸素の供給源としては空気が有利に用いられるが、必要により酸素富化空気、純酸素を用いることもでき、ワンパス法あるいはリサイクル法が用いられる。反応温度は250℃~450℃、反応圧力は常圧から500kPa、空間速度500~3000h⁻¹ (STP)の範囲で行うことが好ましい。

【0059】また、イソブチレンの気相接触酸化反応の場合には、原料ガス中のイソブチレン濃度は1~10体積%、イソブチレンに対する分子状酸素の濃度は3~20体積%であり、水蒸気を0~60体積%、残りは窒素、水蒸気、酸化炭素などである。分子状酸素の供給源

としては空気が有利に用いられるが、必要により酸素富化空気、純酸素を用いることもできる。反応温度は、250～450℃、反応圧力は常圧から500kPa気圧、空間速度300～5000h⁻¹（STP）の範囲で行うことが好ましい。

【0060】次いで、アクリル酸を生成させるために上記酸化触媒（後段触媒）をシェル内の管束部の各管に充填した熱交換型多管式第2反応器内に、前記の前段反応で得られたアクロレイン含有ガスに必要に応じて2次空気、2次酸素または水蒸気を追加してなる混合ガスを、反応温度（反応器熱媒温度）100～380℃、好ましくは150～350℃および空間速度300～5、000h⁻¹（STP）で供給し、後段反応させて、アクリル酸を得るようにする。

【0061】また、メタクリル酸を生成させるためにモリブデンおよびリンを含有する酸化触媒（後段触媒）をシェル内の管束部の各管に充填した熱交換型多管式第2反応器内に、前記の前段反応で得られたメタクロレイン含有ガスに必要に応じて2次空気、2次酸素または水蒸気を追加してなる混合ガスを、反応温度（反応器熱媒温度）100～380℃、好ましくは150～350℃および空間速度300～5、000h⁻¹（STP）で供給し、後段反応させて、メタクリル酸を得るようにする。

【0062】本発明は、中間管板により上下のチャンバーを形成する形式の反応器にも適用することができる。

【0063】次に、図8を用いて中間管板により上下のチャンバーを形成する形式の反応器への適用について説明する。図8は、本発明の反応器の縦断面の一例を示す説明図であって、反応器は二つのチャンバーA、Bを有する。横断面形状が円形の反応器シェル1の内部に多数の反応管4が装填されており、各反応管はそれらの下端で下部管板6aに、それらの上端で上部管板6bに、拡張法または溶接などの公知の方法で固着されている。また、反応器シェル1の中央部においては反応管4を配設せずに熱媒の下から上への通路を設けて中央部においても熱媒の移動を効率的に行うことが好ましい。さらに、反応器シェル1のシェル側は、反応管4の上端および下端のほぼ中間位置にある中間管板8で上下に仕切られ、二つのチャンバーA、Bが構成されている。

【0064】図8のチャンバーA、Bには、それぞれ熱媒を横方向に分散させて横方向の温度分布を低減させるため、図に示すように複数の穴あき円板型邪魔板2と複数の円板型邪魔板3が交互に設けられている。本発明においては、各チャンバーに配置される穴あき円板型邪魔板2や円板型邪魔板3によって支持されない反応管4が存在することは言うまでもない。また、該反応管は、該反応管外径の1.2～1.4倍の中心間隔で拘持される。穴あき円板型邪魔板2に支持されない反応管を4aで、円板型邪魔板3で支持されない反応管を4bで示

す。

【0065】図9は、反応管と中間管板との密着部の断面の拡大説明図である。反応管4と中間管板8とは、加熱、冷却による伸び縮みを考慮すると、鋼鉄などの同一材料で構成することが好ましい。

【0066】反応管4には、触媒を固定床として利用し、反応目的に応じて触媒を充填してよく、例えば、プロピレン含有ガスを二段接触気相酸化反応してアクリル酸を製造するには、上流側触媒として、プロピレンを含有する原料ガスを気相酸化反応してアクロレインを製造するために一般的に使用される酸化触媒を使用することができる。同様に、下流側触媒についても特に制限はなく、二段階接触気相酸化法により上流側で得られる主としてアクロレインを含む反応ガスを気相酸化してアクリル酸を製造するために一般的に用いられている酸化触媒を用いることができる。

【0067】上流側触媒としては前記アクリル酸製造用の前段触媒を、下流側触媒としては前記アクリル酸製造用の後段触媒を用いることができる。

【0068】なお、上流側触媒層および下流側触媒層を構成する触媒は、それぞれ単一の触媒である必要はなく、例えば活性の異なる複数種の触媒を用いて順に充填し、または必要により触媒の一部を不活性担体などの不活性材料で希釈してもよい。下記に述べるその他の触媒についても同様である。

【0069】また、触媒の形状についても特に限定されず、ラシヒリング状、球状、円柱状、リング状などとなることができ、成形方法も担持成形、押し出し成形、打錠成形などを用いることができ、更に耐火用担体にこれらの触媒物質を担持させた形態のものも有用である。

【0070】ここで、中間管板により上下のチャンバーを形成する反応器における触媒の充填方法および充填形態について説明する。

【0071】まず、触媒を充填する前に、反応管4の下端に触媒の落下防止用に金網や受器14を設置する。触媒の充填前に必要により反応に不活性な耐火物22を充填し、上流側触媒21を反応管4に充填する。次に、下流側触媒23を充填する。上流側触媒21と下流側触媒23との間には、反応に不活性な耐火物22を充填することもできる。

【0072】図8では、触媒の充填は図面を見やすくするために省略したが、図9において1本の反応管に関する触媒の充填例の一例を示す。図9に示すように、Bチャンバー領域の下部に不活性耐火物22を充填し、次いで上流側触媒21を充填し、更にその上部から中間管板8を経由するようにAチャンバー領域まで不活性耐火物22を充填し、残りのAチャンバー領域に下流側触媒23を充填する。Bチャンバーの温度がAチャンバーよりも高い場合には、原料ガスが上流側触媒21で部分酸化され、次いで不活性耐火物22の部位で冷却され、その

後、下流側触媒 23 の部位で冷却された温度を維持しつつさらに部分酸化して目的生成物を生成する。従って、A チャンバー領域においては、不活性耐火物 22 の部位が冷却層に、下流側触媒 23 が反応層に相当する。

【0073】不活性耐火物としては、 α -アルミナ、アラシダム、ムライト、カーボアラシダム、ステンレススチール、炭化珪素、ステアタイト、陶器、磁器、鉄および各種セラミックなどを挙げることができる。

【0074】不活性耐火物は、例えば粒状であり、不活性耐火物層全体にわたり必ずしも均一に充填されている必要はないが、反応ガスの効果的な冷却のためには、不活性耐火物層全体にわたり、実質的に均一に充填することが好ましい。粒状以外の形状の不活性耐火物の場合も同様である。

【0075】不活性耐火物層の作用機能の一つは、A チャンバー温度が B チャンバー温度より低い場合、上流側触媒からの生成物含有ガスを急冷して下流側触媒層における酸化反応に好適な温度範囲までに反応ガスの温度を調整させる点にある。このため、不活性耐火物層は、上記のような作用機能を十分に発揮できる程度の長さを有するように設ける必要がある。

【0076】したがって、本発明においては、中央管板近傍の不活性耐火物層は、上流側触媒層からの反応ガスを下流側触媒層に適した温度まで冷却するに十分な長さとし、しかも上流側触媒層の出口部の触媒および下流側触媒層の入口部の触媒がともに中間管板からの熱影響を実質的に受けないように配置することが好ましい。この点、本発明では、チャンバー間の熱媒移動が緩和され熱影響が少なくできるため、不活性耐火物層の長さを短縮することもできる。したがって、触媒層を充填した反応管の長さ、すなわち反応器の高さを短縮し、簡易な装置とすることもできる。

【0077】具体的には、不活性耐火物層の長さを、不活性耐火物層から下流側触媒層に入る反応ガスの温度、すなわち下流側触媒層入口部における反応ガスの温度が、(熱媒を原料または生成ガスと並流で流す場合に、熱媒入口温度 + 15℃) 以下となるように冷却するに十分な長さとするればよい。

【0078】不活性耐火物層の他の作用機能は、上流側反応層からの反応ガスが通過する際に、反応ガスに含まれる不純物、例えばアクリル酸の製造の場合、上流側触媒から昇華したモリブデン成分、副生成物としてのテレフタル酸などの高沸点物などの付着による圧力損失の防止のほかに、これら不純物が直接下流側触媒層に入り、その触媒性能を劣化させるのを防止する点にある。この作用機能のみのためには、不活性耐火物の空隙率を低くすればよいが、あまり低くすると圧力損失が大きくなって好ましくない、したがって、本発明においては、不活性耐火物層の空隙率を、通常、40～99.5%、好ましくは 45～99% とする。なお、「空隙率」と

は、下記式により定義される：

$$\text{空隙率 (\%)} = \{(X - Y) / X\} \times 100$$

ここで、

X：不活性耐火物層の容積

Y：不活性耐火物の実容積（実容積とは、例えばリングの場合には、その中央空間部を除いた実体容積を意味する）。

【0079】上記空隙率が 40% 未満の場合には圧力損失が大きくなり、一方、99.5% を越えると不純物の捕捉機能の低下とともに反応ガスの冷却機能も低下して好ましくない。

【0080】不活性耐火物は、原料ガスの予熱のため、上流側触媒の入口部に挿入すれば、生成物の収率の向上につながるから好ましい。

【0081】なお、このような反応管内の触媒の充填は、各反応管が円板型邪魔板や穴あき円板型邪魔板によって支持されるかを問わない。従って、反応器シェル 1 内のいずれに配置される反応管であっても、同様に触媒を充填したものを使用することができる。

【0082】次ぎに図 8 を用いて、中間管板により上下のチャンバーを形成する反応器を用いてアクリル酸を製造する場合における熱媒の流れについて説明する。チャンバー B に供給する原料ガスや不活性ガス、充填する触媒、反応温度などは、プロピレンからアクロレインを得る場合の公知の条件を適用することができ、また、チャンバー A に供給する原料ガスや不活性ガス、充填する触媒、反応温度などは、アクロレインからアクリル酸を得る場合の公知の条件を適用することができる。このため、特に特徴となる各チャンバーに導入される熱媒の流れについてここで説明する。なお、図 8 において原料ガスは、反応器下部から供給し、触媒に接触させ生成物を得て、生成物は反応器上部から排出し、各チャンバー A および B における熱媒は、アップフローで流す場合を示す。

【0083】まず、第一段階の反応が行われるチャンバー B では、ポンプ 35 の熱媒排出口 34 から反応器シェル 1 の外周に設けられた下部管状導管 11a を経てチャンバー B に導入される。熱媒は、管状導管 11a によって反応器の内周部のほぼ全周からシェル 1 内に入り、その後反応管 4 と接触して触媒反応によって発生した反応熱を吸収しつつ、穴あき円板型邪魔板 2、円板型邪魔板 3 によって流路を変更しながら反応器の上部に向かう。この際、穴あき円板型邪魔板 2 の穴あき部で熱媒は上昇するが、該反応管が該反応管外径の 1.2～1.4 倍の中心間隔で拘持される結果、各穴あき円板型邪魔板によって支持されない反応管 4a においても十分な熱交換がなされる。次いで、該熱媒は、該円板型邪魔板 3 に沿ってほぼ水平に、反応管 4 と接触しながら反応熱を吸収し反応器内周部のほぼ全域に向かって進むが、上記のごとく、該反応管が該反応管外径の 1.2～1.4 倍の中心

間隔で拘持される結果、円板型邪魔板3によって支持されない反応管4-bにおいても十分な熱交換をおこないつつ、円板型邪魔板3の外周部から昇する。そして反応器シェル1の上部に達した熱媒は、チャンバーB内の上部管状導管11-aの熱媒循環口31から排出され、ついで熱交換器24により冷却される。冷却された熱媒は渦巻きポンプ、軸流ポンプなどの公知のポンプ35を利用して、ポンプの熱媒排出口34から下部管状導管11-aを経て反応器シェル1内に入り上記循環を繰り返す。穴あき円板型邪魔板2と反応器シェル1との間には隙間があってもよいが、反応器内の熱媒の温度分布を低減する目的からは隙間をなくすることが好ましい。また、反応ガスの供給方法は、触媒の充填順序を変更することで、反応器の上部から供給することも可能である。なお、チャンバーAにおいても、チャンバーBと同様に熱媒を循環させる。また、熱媒の循環方法は、必要により、ABのいずれか又は双方を逆方向で循環させることもできる。しかしながら、ポンプ35を保護する点から、熱媒が熱交換器24を経て相対的に低温になった後に、ポンプ35を通過することが好ましい。

【0084】なお、本発明により、ベンゼンまたはブタンを原料ガスとして公知の触媒及び反応系によって無水マレイン酸を、キシレンおよび/またはナフタレンを原料ガスとして公知の触媒及び反応系によって無水フタル酸を製造することもできる。

【0085】反応器シェル1に循環させる熱媒としては、従来公知の何れをも使用することができ、例えば熔融塩、ナイター、ダウサム系の有機熱媒であるフェニルエーテル系熱媒を使用することができる。

【0086】本発明によれば、反応器シェル中央部の空間と、穴あき円板型邪魔板が支持しない反応管を配置することで、動力エネルギーを低減することができ、しかも目的生成物の選択率や収率をいじることができる。しかも、反応管のホットスポットを均一に減少することができるため、触媒の劣化を効率よく防止でき、触媒寿命の延長を達成出来る。

【0087】

【実施例】以下、本発明の実施例により具体的に説明する。

【0088】（触媒の製造例1）純水150リットルを加熱攪拌しながらモリブデン酸アンモニウム100kgおよびパラタングステン酸アンモニウム6.3kgおよび硝酸ニッケル27.5kgを溶解した。この液に別に硝酸コバルト68.7kgを100リットルの純水に、硝酸第二鉄19kgを30リットルの純水に、硝酸ビスマス22.9kgを濃硝酸6リットルを加えた純水30リットルに溶解させた後、混合して調製した硝酸塩水溶液を滴下した。引き続き20質量%シリカゾル溶液14.2kgおよび硝酸カリウム0.38kgを15リットルの純水に溶解した溶液を加えた。このようにして得

られた懸濁液を加熱攪拌して蒸発乾固した後、乾燥粉砕した。得られた粉体を直径5mmの円柱状に成形し、460℃で6時間空気流通下焼成して触媒を得た。該触媒のモル組成は、Mo 12、Bi 1.0、Fe 1.0、Co 5、Ni 2.0、W 0.5、Si 1.0、K 0.08であった。

【0089】（触媒の製造例2）純水500リットルを加熱、攪拌しながらモリブデン酸アンモニウム100kg、パラタングステン酸アンモニウム19.1kgおよびメタバナジン酸アンモニウム30.4kgを添加・溶解させた。この液に、別に硝酸銅20.5kgおよび三酸化アンチモン3.4kgを純水50リットルに添加した液を加えた。更に、この混合液に平均粒径5mmのシリカアルミナ担体350kgを加え、蒸発乾固させて触媒成分を担体に担持させた後、400℃で6時間焼成し触媒とした。これを繰り返すことで所定の触媒量を得た。該触媒のモル組成は、Mo 12、V 5.5、W 1.5、Cu 1.8、Sb 0.5であった。

【0090】（実施例1）図3に示す反応器を用いて、上記触媒製造例1で得た反応管にプロピレンから主としてアクロレインを生成させる触媒を5.6m³充填し、プロピレン7vol%、酸素12.6vol%、水蒸気10vol%、窒素等70.4vol%の原料ガスを触媒接触時間が2秒となるように投入した。熱媒として硝酸カリウム50質量%、亜硝酸ナトリウム50質量%からなる熱媒を入口温度315℃で2900m³/hの軸流ポンプで循環させた。該反応器内において、穴あき円板型邪魔板が支持しない反応管と、円板型邪魔板が支持しない反応管とが存在する。

【0091】反応器生成物排出口からの生成物を実測すると、プロピレン反応率は97.0%、アクロレイン選択率は84.8%であった。また、シミュレーションにより推定すると、プロピレン反応率は97.1%、アクロレイン選択率は84.7%であり、ほぼトレースできた。

【0092】（比較例1）実施例1において、穴あき円板型邪魔板の穴径を表1に示す径とした以外は、実施例1と同様にしてプロピレン反応率、アクロレイン選択率をシミュレーションした。結果を表1に示す。この結果、選択率、収率に変化なく、軸流ポンプ電力が5.4倍に増加した。なお、該反応器内において、穴あき円板型邪魔板が支持しない反応管は存在せず、円板型邪魔板が支持しない反応管は存在する。

【0093】（比較例2）穴あき円板型邪魔板が支持しない反応管を有しない反応器として、表1に示す中空径、穴あき円板型邪魔板の穴径を変更して、実施例1と同様に操作してアクロレインを得た。結果を表1に示す。なお、該反応器内において、穴あき円板型邪魔板が支持しない反応管は存在せず、円板型邪魔板が支持しない反応管は存在する。この結果、選択率、収率に変化な

く、軸流ポンプ電力が 1.8 倍に増加した。

【0094】（実施例 2）穴あき円板型邪魔板径、中央空間部径を実施例 1 と同一とし、円板型邪魔板径、反応器シェル径を表 1 に示す値とした以外は、実施例 1 と同様にしてアクロレインを得た。結果を表 1 に示す。なお、該反応器内において、穴あき円板型邪魔板が支持しない反応管は存在するが、円板型邪魔板が支持しない反応管は存在しない。この結果、軸流ポンプ電力比は、0.97 であった。

【0095】（比較例 3）穴あき円板型邪魔板の穴径を表 1 に示す値に変更した以外は、実施例 2 と同一の条件で操作してアクロレインを得た。結果を表 1 に示す。なお、該反応器内において、穴あき円板型邪魔板が支持しない反応管と、円板型邪魔板が支持しない反応管とは存在しない。

【0096】（実施例 3）図 8 に示す反応器を用いて、1 本の反応管の長さが 7m、内径 25mm、外径 29mm

m の鋼鉄製の反応管 4100 本を有し、中間管板を有し、かつ前段触媒として触媒の製造例 1 の触媒を、後段触媒として触媒の製造例 2 の触媒を使用した以外以外は、反応器胴径、中央空間部径、円板型邪魔板径、穴あき円板型邪魔板穴径、中空面積／胴面積、円板面積／胴面積、穴あき面積／胴面積を実施例 1 と同一にしたシングルリアクターを使用して、反応器を稼動した。結果を表 1 に示す。

【0097】（比較例 4）反応器胴径、円板型邪魔板径、穴あき円板型邪魔板の穴径を表 1 に示す値に変更した以外は、実施例 3 と同一の条件で操作した。結果を表 1 に示す。なお、該反応器内において、穴あき円板型邪魔板が支持しない反応管と、円板型邪魔板が支持しない反応管とは存在しない。

【0098】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3	シングルリアクター	
						実施例 3	比較例 4
反応器胴径(mm)	2700	3000	2700	2750	3000	2700	3000
中央空間部径(mm)	300	300	300	500	300	300	300
円板型邪魔板径(mm)	2400	2700	2400	2400	2700	2400	2700
穴あき円板型邪魔板穴径(mm)	1100	1100	300	500	300	1100	300
中空面積／胴面積	1.23	1.00	1.23	3.31	1.00	1.23	1.00
円板面積／胴面積	79.01	81.00	79.0	76.17	81.00	79.01	81.00
穴あき面積／胴面積	16.60	13.44	1.23	3.31	1.00	16.60	1.00
反応管長さ(mm)	3250	3250	3250	3250	3250	7000	7000
反応管本数	4100	4100	4100	4100	4100	4100	4100
反応管外径(mm)	29	29	29	29	29	29	29
反応管内径(mm)	25	25	25	25	25	25	25
反応管壁厚(mm)	38	38	38	38	38	38	38
胴面積比	1.00	1.23	1.00	1.04	1.23	1.00	1.23
軸流ポンプ電力(1st)(kW)	83	80	450	152	446	83	446
軸流ポンプ電力比(1st)	1.0	0.97	5.4	1.8	5.4	1.0	5.4
軸流ポンプ電力(2nd)(kW)						60	131
軸流ポンプ電力比(2nd)						1.0	2.2
70℃での反応率実測値(%)	97.0					97.6	
シミュレーション値(%)	97.1	97.3	96.9	96.9	97.0	97.5	97.3
アクロレイン選択率実測値(%)	84.8					90.1	
シミュレーション値(%)	84.7	84.4	84.9	84.9	84.9	90.2	90.5

【0099】

【発明の効果】穴あき円板型邪魔板面積が支持しない反応管を配置したところ、軸流ポンプ電力を 1/5.4 に低減できた。しかも、選択率や目的生成物の収率を変化させずに軸流ポンプ電力を低減することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】従来の多管式反応器を示す概略説明図である。

【図 2】本発明の反応器の穴あき円板型邪魔板、円板型邪魔板、反応管および空間部を示す図である。

【図 3】循環装置を有する反応器の熱媒の循環経路を示す図である。

【図 4】循環装置の一部から熱媒を取り出し、かつ循環装置に冷却後の熱媒を導入する反応器の概略図である。

【図 5】環状導管の開口列を示す図である。

【図 6】熱媒をダウンフローで流す場合の反応器の熱媒の流れを示す図である。

【図 7】上部管板部のガス排出口の配置を示す図である。

【図 8】本発明の 2 チャンバー式接触気相酸化反応器の縦断面の一例の説明図である。

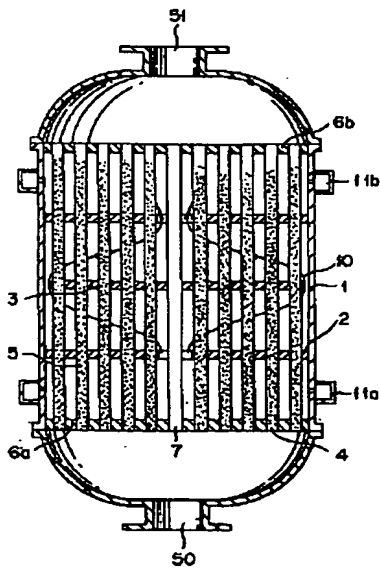
【図 9】図 8 において、反応管内触媒層と中間管板との断面の拡大説明図である。

【符号の説明】

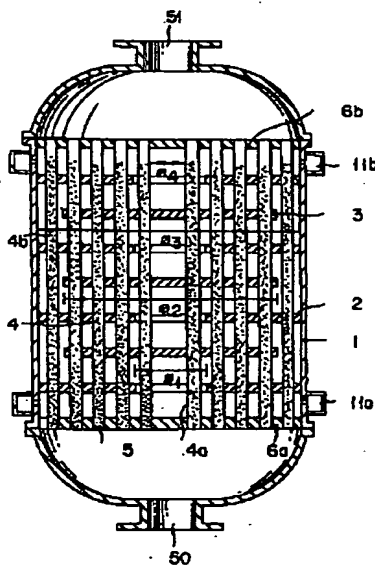
1…反応器シェル
 2…穴あき円板型邪魔板
 3…円板型邪魔板
 4…反応管
 4a…穴あき円板型邪魔板が支持しない反応管
 4b…円板型邪魔板が支持しない反応管
 5, 21, 23…触媒
 6a…下部管板
 6b…上部管板
 7…タイロッド
 8…中央管板
 10, 10a、10b…熱媒
 11a、11b…環状導管
 12…熱媒取り出し口
 13…熱媒排出ポット
 14…ノズル
 15、16…ガス排出用導管

17…ノズル
 18…受器
 22…不活性耐火物
 24…熱交換器
 30…循環装置
 31…熱媒循環口
 32、32'…熱媒導入口
 33…攪拌翼
 34…熱媒排出口
 35…ポンプ
 36…ノズル
 37…仕切板
 50…原料供給口
 51…生成物排出口
 φ1…穴あき円板型邪魔板穴径
 φ2…円板型邪魔板径
 φ3…反応器シェル内径
 φ4…空間部径

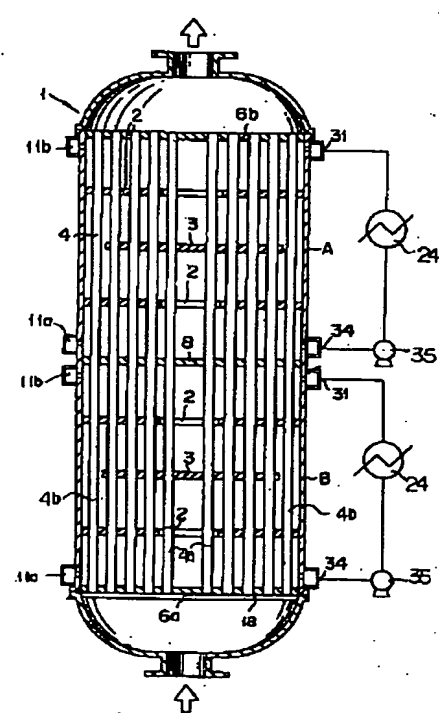
【図1】



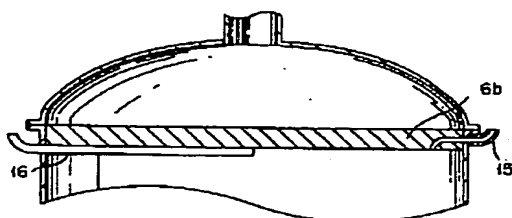
【図2】



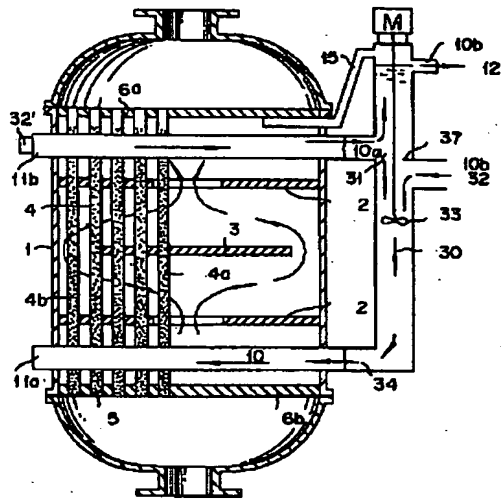
【図8】



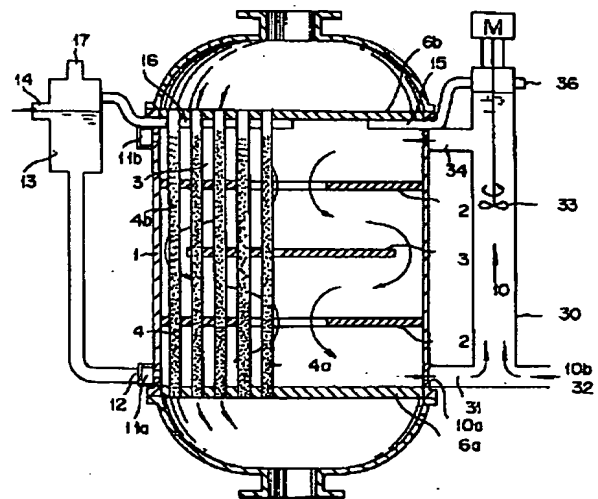
【図7】



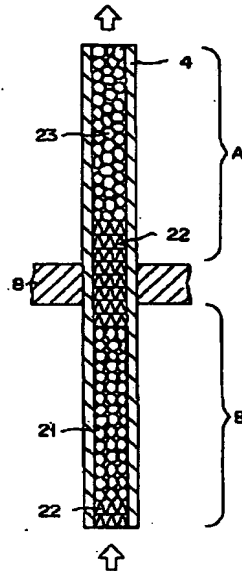
【図4】



【図 6】



【図9】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 0 7 C 47/22

C 0 7 C 47/22

Z

51/25

51/25

57/05

57/05

(72)発明者 北浦 正次

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(72)発明者 百々 治

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(72)発明者 谷本 道雄

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内